

2D KVAZIKRISTALI V MEHKI SNOVI

TADEJ NOVAK

Fakulteta za matematiko in fiziko
Univerza v Ljubljani

Kvazikristali so urejene samo-sebi podobne strukture brez translacijske simetrije. Poleg kovinskih zlitin so jih v zadnjih letih našli tudi v mehki snovi, in sicer med tekočimi kristali, nanodelci in koloidi. Pri obravnavi si pomagamo z analogijo z dvodimenzionalnimi tlakovanji. Lastnosti kvazikristalov se razlikujejo od običajnih kristalnih struktur in odpirajo široko področje novih raziskav. Intenzivno se raziskuje njihova praktična uporaba, predvsem v kompleksni optiki in fotoniki.

2D QUASICRYSTALS IN SOFT MATTER

Quasicrystals are ordered self-similar structures without translation symmetry. Beside metal alloys they were also found in soft matter in the last few years, mainly among liquid crystals, nano-particles and colloids. The analogy with two dimensional tilings can help describing them. Properties of quasicrystals differ from ordinary crystalline structures and are opening broad area of new research. Their practical value is being intensively researched, mainly in complex optics and photonics.

1. Uvod

Dolgo časa je veljalo prepričanje, da je opis kristalnih struktur zaključen z običajnimi kristali, ki so translacijsko in rotacijsko simetrični. Odkritje prepovedane rotacijske simetrije v 80. letih prejšnjega stoletja je odprlo novo področje kvazikristalov [1]. Za razliko od pravih kristalov nimajo translacijske simetrije, vendar je njihova struktura še vedno urejena. Kvazikristal je struktura, ki sama po sebi ni periodična, vendar slika sipanja rentgenskih žarkov kaže rotacijsko os, ki za kristale ni dovoljena.

Sprva so kvazikristale opazili v kovinskih zlitinah kot so $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$, $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Mn}_{10}$ in $\text{Cd}_{85}\text{Yb}_{15}$. Čeprav so sestavljene iz običajnih kovin, kot sta aluminij in železo, se njihove fizikalne lastnosti močno razlikujejo, saj so slabi električni prevodniki, toplotni izolatorji in imajo tudi drugačne magnetne lastnosti od običajnih kristalov [2]. To omogoča tudi njihovo rabo v industriji kot toplotne izolatorje, prevleke proti obrabi z nizkim koeficientom trenja, poceni infrardeče absorberje za ogrevanje, ...

V zadnjih letih je vse več odkritij tudi kvazikristalov v mehki snovi. Znani so primeri med tekočimi kristali, koloidi, polimeri in drugimi snovmi. Področje je v hitrem razvoju in pomembno razširja koncept kvazikristalov, saj so bile odkrite doslej še ne opažene rotacijske simetrije. Njihova praktična uporaba se med drugim kaže v optiki fotonских kvazikristalov, ki v določenem frekvenčnem območju ne dovolijo širjenja elektromagnetnega valovanja.

V članku bom najprej predstavil osnovne pojme v kristalografiji, simetrijske operacije v kristalih in njihovo povezavo s kvazikristali. Nato bom opisal uporabo tlakovanja in prekrivanja ravnine pri njihovem opisu na primeru Penroseovega tlakovanja. Za konec pa bom navedel nekaj primerov dvodimenzionalnih kvazikristalov v mehki snovi in njihove pričakovane značilnosti.

2. Simetrijske operacije

2.1 Bravaisova mreža

Osnoven princip opisa kristala je Bravaisova mreža [3]. Predstavlja periodično ponavljajoče gradnike in njihovo razporeditev v prostoru. Vsak vektor Bravaisove mreže \mathbf{R} lahko opišemo kot linearno kombinacijo linearno neodvisnih primitivnih vektorjev \mathbf{a}_i s celoštevilskimi koeficienti n_i .

$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3 \quad (1)$$

Ob tem definirajmo še recipročno mrežo, ki predstavlja valovne vektorje ravnih valov, ki imajo enako periodičnost kot sama Bravaisova mreža. Če je \mathbf{r} poljuben vektor, mora veljati

$$e^{i\mathbf{K}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})} = e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}},$$

kar lepše zapišemo kot

$$e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} = 1. \quad (2)$$

\mathbf{K} je tukaj vektor recipročne mreže, ki je linearna kombinacija drugih primitivnih vektorjev \mathbf{b}_i . Zanje velja $\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$.

Za kvazikristal je značilno, da nima običajne Bravaisove ali recipročne mreže, saj zanj ne velja translacijska simetrija. Obstaja pa možnost, da recipročno mrežo raziširimo na hiperprostor [2]. Primitivni vektorji tako niso več trije za 3D sistem, ampak jih je toliko, da lahko z njimi opišemo celoten recipročni prostor.

Bravaisovo mrežo lahko opišemo s togimi operacijami, ki preslikajo mrežo samo vase. Med njih spadajo translacije, rotacije, zrcaljenja in inverzije, kar poimenujemo simetrijska ali prostorska grupa Bravaisove mreže. Vsako simetrijsko operacijo lahko sestavimo s translacijo $T_{\mathbf{R}}$ po vektorju mreže \mathbf{R} in s togo operacijo, ki vsaj eno točko mreže ohrani fiksno. Pogosto obravnavamo prav te operacije, ki sestavljajo točkovne grupe Bravaisove mreže. Izkaže se, da je takšnih grup le 7.

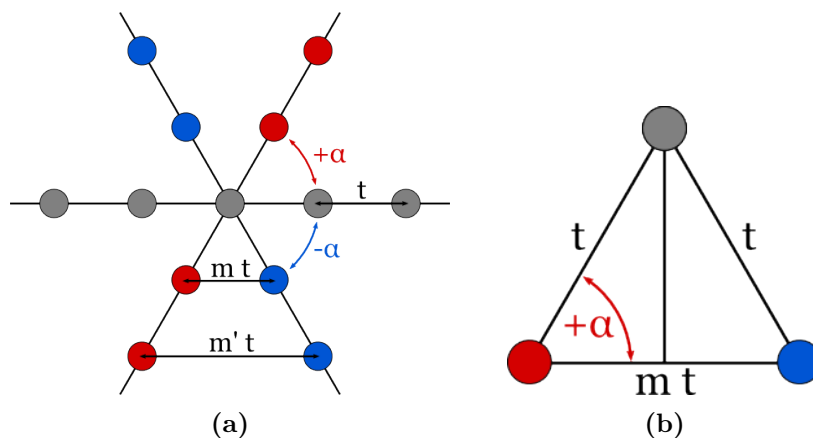
2.2 Razširitev na splošen kristal

V splošnem je kristal lahko sestavljen iz Bravaisove mreže z bazo. Simetrija take strukture ni več nujno preprosta, tako da se število prostorskih grup močno poveča iz 14 na 230.

Kristalografskih točkovnih grup je 32. V njih so poleg zrcaljenj in inverzije še rotacije za celoštevilske večkratnike kota $2\pi/n$ okoli določene osi. Taki osi pravimo n -števna rotacijska os. Včasih sama rotacija še ne ohranja simetrije, zato jo dopolnimo z zrcaljenjem čez ravnino, pravokotno osi, ali pa z inverzijo čez točko na tej osi.

Simetrijske operacije, sestavljene iz translacije po Bravaisovi mreži in točkovne operacije spadajo v 73 simorfni grup. Večina prostorskih grup pa je nesimorfni in vsebuje še dva dodatna tipa operacij. Struktura z vijačno osjo se vase preslika s translacijo po vektorju, ki ne pripada Bravaisovi mreži, in rotacijo okoli njega. Struktura z drsno ravnino pa se namesto rotacije preslika čez ravnino, ki vsebuje ta vektor.

Vse operacije iz točkovne grupe še vedno spadajo v širšo, simetrijsko grupo, ki vsebuje tudi translacije. Posledica tega je omejitveni teorem, ki določi obstoj le 2-, 3-, 4- in 6-števni osi.



Slika 1. Izpeljava dovoljenih rotacijskih osi, da se ob rotaciji ustrezno ohrani tudi translacijska simetrija.

Vzemimo premico v mreži, kjer so točke na razdalji translacijskega vektorja \mathbf{t} . Okoli izbrane točke zavrtimo za kot $\alpha = 2\pi/n$ v vsako smer, kar predstavlja n -števno rotacijsko simetrijo (slika 1a). V primeru, da je rotacija za kot α simetrijska operacija, se morajo modre in rdeče točke ujemati z Bravaisovo mrežo. Vsaka razdalja med njimi mora biti celoštevilski večkratnik dolžine vektorja \mathbf{t} : $mt, m't, \dots$

Zapišimo pogoj s pomočjo enega izmed dobljenih enakokrakih trikotnikov (slika 1b).

$$\cos \alpha = \frac{1}{2} \frac{mt}{t} = \frac{m}{2} \quad (3)$$

Zaradi lastnosti $|\cos \varphi| \leq 1$ so možne vrednosti kota α le $0, \pi/3, \pi/2, 2\pi/3$ in π ter pripadajoči redi rotacijskih osi 2, 3, 4, 6 in 1, ki se ga pogosto ne omenja.

Tukaj pa so posebni kvazikristali. Ker zanje pogoj o ohranjanju translacijske simetrije pri rotaciji ne velja, so zanje mogoče tudi na primer 5-, 8-, 10- in 12-števne ter tudi višje simetrijske osi. V nadaljevanju se bomo omejili predvsem na opis dvodimenzionalnih kvazikristalov.

Ogledamo si lahko primer 5-števne rotacijske simetrije, kjer translacija mreže same vase ni mogoča. Na sliki 2 je shematsko prikazana kršitev translacijske simetrije za primer Penroseovega tlakovanja.

2.3 Sipanje rentgenskih žarkov

Za ugotavljanje simetrije kristala ali kvazikristala si lahko pomagamo tudi s sipanjem rentgenskega valovanja. W. L. Bragg je opisal odboj rentgenskih žarkov na kristalu iz vzporednih plasti ionov na razdalji d . Pogoj za konstruktivno interferenco je

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (4)$$

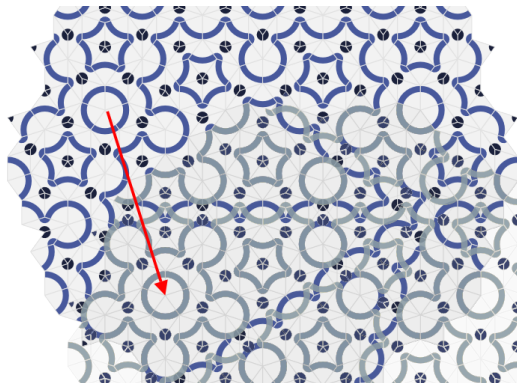
kjer je θ odbojni kot, λ valovna dolžina vpadnega valovanja in n red ojačitve.

Ekvivalenten pogoj je postavil Max von Laue, ki pa je opisal sipanje na dveh točkah na razdalji \mathbf{d} . Shemo pogoja vidimo na sliki 3. Označimo vpadni valovni vektor $\mathbf{k} = 2\pi\hat{\mathbf{n}}/\lambda$ z valovno dolžino λ v smeri \mathbf{n} in sipani valovni vektor $\mathbf{k}' = 2\pi\hat{\mathbf{n}}'/\lambda$ z enako valovno dolžino v smeri \mathbf{n}' . Pogoj za n -ti red ojačitve je

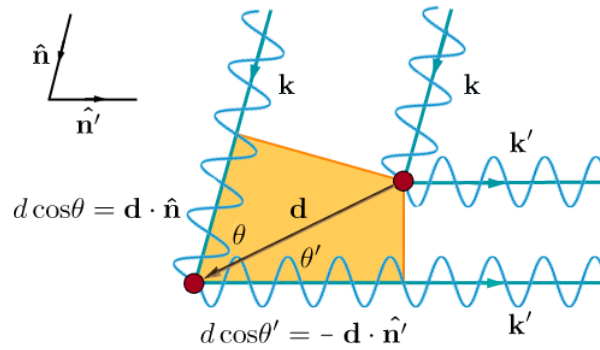
$$d \cos \theta + d \cos \theta' = \mathbf{d} \cdot (\hat{\mathbf{n}} - \hat{\mathbf{n}}') = n\lambda.$$

Ko pomnožimo na obeh straneh z $2\pi/\lambda$ in upoštevamo, da so posamezni gradniki kristala na razdalji vektorja Bravaisove mreže, se pogoj poenostavi v

$$\mathbf{R} \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}') = 2\pi n. \quad (5)$$



Slika 2. Shematski prikaz translacije odseka Penroseovega tlakovanja s 5-števno rotacijsko osjo v smeri rdeče puščice. Že na majhnem odseku se izrazito opazi kršitev translacijske simetrije. [4].



Slika 3. Shema von Lauejega pogoja za konstruktivno interferenco [5].

Ojačanje dobimo, če je razlika vpadnega in sipanega valovnega vektorja $\mathbf{K} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$ vektor recipročne mreže.

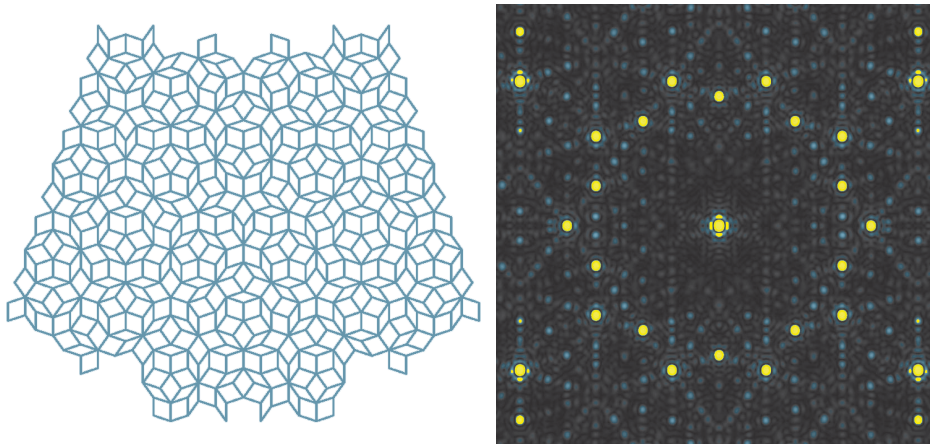
V kvazikristalih pa Bravaisove in recipročne mreže nimamo, zato na samo interferenčno sliko ne vpliva določena osnovna celica, ampak celoten kristal [6]. Označimo z \mathbf{R} vektor do posamezne točke v mreži ali verteksa. Gostota točk je tako

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}), \quad (6)$$

kjer vsota zajame vse točke v delu kvazikristala, ki ga obravnavamo. Definirajmo Fourierovo transformacijo v recipročni prostor kot

$$F(\mathbf{K}) = \int \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} = \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}}. \quad (7)$$

Intenziteta sipanega valovanja $I(\mathbf{K}) \propto |F(\mathbf{K})|^2$, je sorazmerna kvadratu absolutne vrednosti. Na sliki 4 vidimo primer uklonske slike Penroseovega tlakovanja, ki potrjuje 10-števno rotacijsko simetrijo takega kvazikristala.



Slika 4. Primer Penroseovega tlakovanja in pripadajoča uklonska slika [7].

3. Tlakovanje

Dvodimenzionalni kvazikristali so največkrat opisani s pomočjo analogije s tlakovanji (*tilings*). Tlakovanje predstavlja števno družino ploščic (*tiles*), kjer z njimi lahko celotno ravnino tlakujemo brez prekrivanja med njimi. Vse ploščice so skladne s končno skupino proto-ploščic (*prototiles*). Tlakujemo lahko na dva načina, ali ploščice zlagamo glede na njihovo obliko, kar imenujemo princip sestavljanke, ali pa z upoštevanjem oznak na robovih in ogliščih t. i. pravil ujemanja (*matching rules*).

V kristalografiji gradnike kristala ali kvazikristala, ki so razporejeni v ogliščih proto-ploščice, imenujemo gruča (*cluster*). V splošnem ti gradniki niso nujno atomi, v mehki snovi so to lahko tudi nanodelci ali molekule. Za opis neperiodičnega tlakovanja, ki ustreza kvazikristalu, potrebujemo vsaj dve gruči, ne glede na izbiro načina tlakovanja. Izkazalo se je, da se tak opis običajno ne ujema popolnoma s pravimi gručami atomov [8].

3.1 Tlakovanje kvazikristalov in kvazi-osnovna celica

Preboj v obravnavi kvazikristalov je predstavljala vpeljava kvazi-osnovne celice, ki je poenostavila opis njihove strukture in nastajanja ter predstavlja analogijo osnovni celici periodičnih kristalov. Opíše jih kot eno samo, ponavljajočo gručo. Za razliko od običajnega tlakovanja tukaj ne upoštevamo pravil ujemanja na robovih in ogliščih, ampak se gruče prekrivajo. Tako pri tej interpretaciji pogosteje govorimo o prekrivanju (*covering*), kot pa o tlakovanju [9].

Atomi v prekrivajočem območju so deljeni med obema gručama, torej se ne podvajajo ali gostijo. Samo prekrivanje tudi določa zgradbo kvazi-osnovne celice, saj si morata gruči atome deliti brez vpliva na njihovo razporeditev.

Zgradbo kvazikristala lahko s pomočjo te interpretacije opišemo na dva načina. Kvazi-osnovne celice lahko polagamo z upoštevanjem prekrivalnih pravil (*overlap rules*), ki popolnoma določajo obliko tlakovanja. Pri fizikalni obravnavi tlakovanja lahko ta način vodi do kompleksnih energij, zato se včasih poskušamo prekrivalnim pravilom izogniti. Izkazalo se je, da popoln kvazikristal lahko dobimo tudi preprosto z maksimizacijo gostote izbrane gruče. Energija je takrat sorazmerna z gostoto oz. številom gruč, prekrivanja pa lahko prispevajo še dodatno vezavno energijo.

3.2 Penroseovo tlakovanje

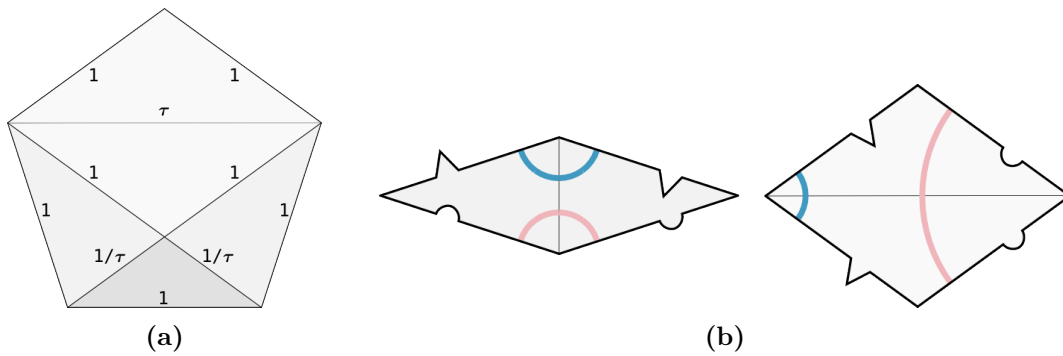
Oglejmo si prekrivanje na primeru Penroseovega tlakovanja. Vodilno število pri njem je zlati rez τ .

$$\tau = \frac{1 + \sqrt{5}}{2} \approx 1,618 \quad (8)$$

Iracionalna števila se pogosto pojavljajo v kvazikristalih. Ne moremo jih zapisati kot ulomek in tako zagotavljajo neperiodičnost strukture.

Obstaja več variacij tega tlakovanja, a vse lahko sestavimo iz štirih tipov Penroseovih ali Robinsonovih trikotnikov. To so enakokraki trikotniki, s stranicami dolžin 1, τ ali njihovih razmerij. Lep primer vidimo na sliki 5a. Koti tako konstruiranih trikotnikov so večkratniki $\alpha = \pi/5$. Iz njih lahko potem sestavimo tri različne skupine proto-ploščic, na primer debel in suh romb, ki sta prikazana na sliki 5b. To še vedno predstavlja običajno tlakovanje, kjer ploščice zlagamo kot sestavljanke.

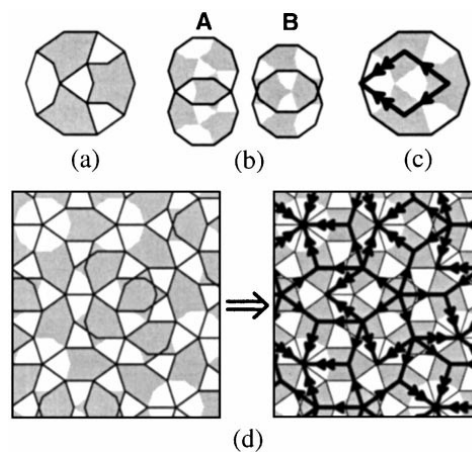
Aperiodičnost takih vzorcev je določeno s t. i. samopodobnostjo (*self-similarity*), ki temelji na kompoziciji. Tlakovanje T_1 je kompozicija tlakovanja T_0 , če je vsaka ploščica iz T_1 unija končno mnogih ploščic iz T_0 . T_0 je samo sebi podobno, če vsebuje neskončno družino kompozicij samega sebe $\{T_i\}$, $i \in \mathbb{N}$, tako da so proto-ploščice iz T_i raširjene kopije proto-ploščic iz T_{i-1} . Če je postopek kompozicije unikaten, T_0 ni periodična in nima translacijske simetrije.



Slika 5. (a) Primer tlakovanja petkotnika z Robinsonovimi trikotniki, kjer je τ zlati rez. (b) Ena izmed osnovnih skupin proto-ploščic Penroseovega tlakovanja iz suhega (levo) in debelega romba (desno) [10].

Podobno strukturo lahko dobimo tudi s prekrivanjem ploščic. Slika 6a predstavlja desetkотно proto-ploščico, s polaganjem katere lahko prekrijemo celotno ravnino tako, da je to še vedno Penroseovo tlakovanje. Osenčeni deli podobni raketi in zvezdi predstavljajo dovoljena območja prekrivanja, da se še ohrani osnovno tlakovanje. To določuje 9 različnih prekrivalnih pravil tipov A in B, kjer prvi predstavlja manjše, drugi pa večje območje prekrivanja, kar je označeno na sliki 6b. Ekvivalentnost s tlakovanjem lahko preverimo tako, da v vsak desetkotnik vrišemo debeli romb in ravnino prekrijemo po zgornjih pravilih. Nastali vzorec bo predstavljal Penroseovo tlakovanje, kar prikazujeta sliki 6c in 6d.

Prekrivanje s tako kvazi-osnovno celico ima enake simetrijske lastnosti kot Penroseovo tlakovanje, vendar nam taka desetkотna gruča omogoča več možnosti kot pa preprosto Penroseovo tlakovanje. Simetrijske lastnosti kvazikristalov so lažje opazne in nam ni treba iti v recipročni prostor, njihov opis pa je bolj podoben običajnim kristalom.



Slika 6. Primer kvaziperiodičnega tlakovanja s prekrivanjem desetkотnih ploščic in prikaz ekvivalentnosti z Penroseovim tlakovanjem [9].

4. Dvodimenzionalni kvazikristali v mehki snovi

Raziskovanje kvazikristalov v mehki snovi je zelo aktivno, tako na področju simulacij, kot pri dejanskih eksperimentih z njimi. Pri slednjih so pogoste raziskave različnih urejenih faz snovi, kar na primer dosežejo s spreminjanjem temperature ali pa koncentracije snovi.

Za simulacije nastanka kvazikristalov lahko uberemo dva načina:

1. Prva možnost je simuliranje velikega števila gradnikov na podlagi preprostega potenciala. Največji vpliv na strukturo ima v tem pogledu velikost delcev.
2. Druga možnost je uporaba kompleksnih potencialov. Današnja računsko moč nam pomaga simulacijo z velikim številom parametrov, kar včasih ni bilo mogoče.

V nadaljevanju bom predstavil nekaj primerov raziskav kvazikristalov v mehki snovi. Poleg običajnih včasih raziskujemo tudi njihove aproksimante, ki jih kdaj uvedemo tudi zaradi lažje matematične obravnave z izbiro preprostejšega tlakovanja. Razlika med njimi je v tem, da so pri aproksimantih gruče zložene periodično na posameznih območjih, vendar so ta območja po celotni strukturi razporejena popolnoma naključno.

4.1 Simulacije mozaičnih kvazikristalov

Robinsonovi trikotniki so primerni za obravnavo dvodimenzionalnih kvazikristalov, saj je struktura treh delcev oblike enakokrakega ali enakostraničnega trikotnika. Za opis interakcije med diski je bil predlagana neskočna potencialna energija s stopnico [11]:

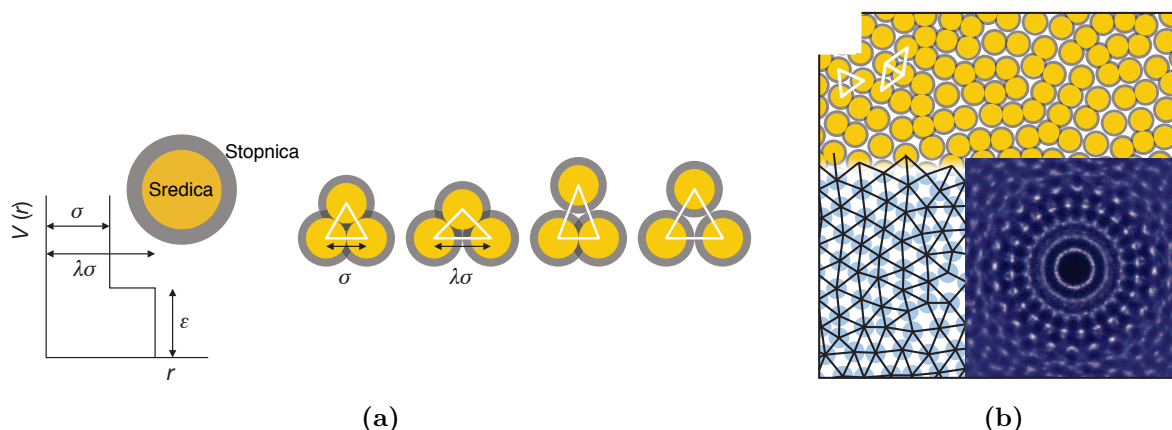
$$V(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma \\ \varepsilon, & \sigma < r < \lambda\sigma \\ 0, & r > \lambda\sigma \end{cases} \quad (9)$$

V njej σ predstavlja radij trde sredice diska, na obliko pa dodatno vpliva še širina stopnice, ki je podana z razmerjem λ glede na dimenzijo sredice. Višina stopnice ε določa energijsko skalo.

Glede en na drugega se lahko postavijo na štiri različne načine, odvisno od števila prekrivajočih potencialnih stopnic med diski. To je prikazano na sliki 7a.

Diske so simulirali z metodo Monte Carlo kot sistem $N = 4000$ delcev v kvadratni škatli s periodičnimi robnimi pogoji. V tipičnem ciklu je bilo za doseg ravnovesja potrebnih okoli 10^9 korakov. Pri različnih izbirah parametrov λ , σ , ε in reducirane temperature $\Theta = k_B T / \varepsilon$ so odkrili kvazikristale nizke gostote z 10-, 12-, 18- in celo 24-števno rotacijsko osjo (slika 7b) ter gostejše faze z 12- in 18-števno simetrijo.

Rezultati pomagajo k razumevanju kvazikristalov v mehki snovi, pri katerih je pomembnejša kontaktna interakcija, kot tista na daljavo. Simulacija je potrdila, da se lahko uravnovesijo skoraj izključno pod vplivom medsebojnega odboja. Opaženi kvazikristali se lahko pričakujejo v mikro- in nanogelih ter v organskih in anorganskih nanodelcih. Velikost sredice in lupine se bo lahko kontrolirala s temperaturo, pH in drugimi stimulantami.



Slika 7. (a) Potencial s stopnico in možne postavitve treh delcev pod njegovim vplivom. (b) Simuliran kvazikristal s 24-števno rotacijsko simetrijo. Uporabljeno z dovoljenjem Macmillan Publishers Ltd: Nature (2014) [11].

4.2 Polimerni kvazikristali

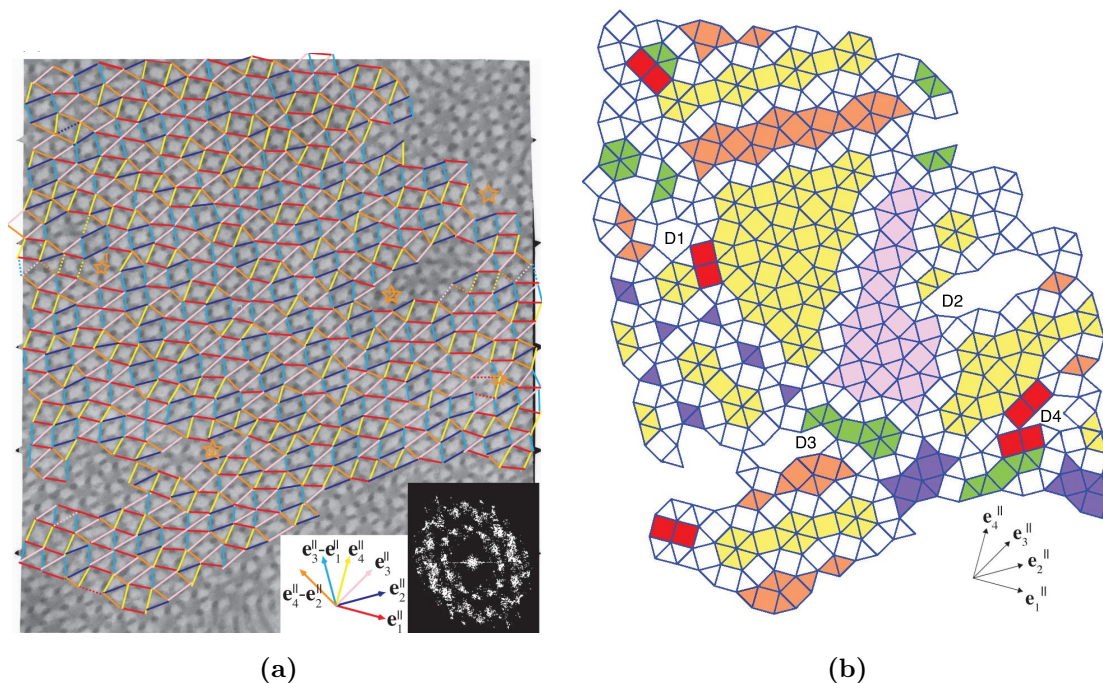
Med polimeri so opazili mezoskopski tlakovan vzorec z 12-števno simetrijo v trikomponentnem polimernem sistemu [12]. Zvezdasti tripolimer ABC je sestavljen iz treh kemijsko različnih polimernih blokov, povezanih v eni točki. Eksperimentalno so to opazili pri tripolimeru iz poliizoprena, polistirena in poli(2-vinilpiridina). S pomočjo presevnega elektronskega mikroskopa (TEM) in sipalnega vzorca rentgenskih žarkov so uspešno potrdili obstoj kvazikristala.

Omenjen tripolimer se je sicer običajno podreja Arhimedovem tlakovanju. Prvi ga je opisal že Kepler, predstavlja pa tlakovanje pravilnih mnogokotnikov, ki ima translacijsko simetrijo. S pomočjo simulacij Monte Carlo, kjer so spreminjali koncentracijo polimera C, so predvideli obstoj kvazikristalne faze med dvema kristalnima.

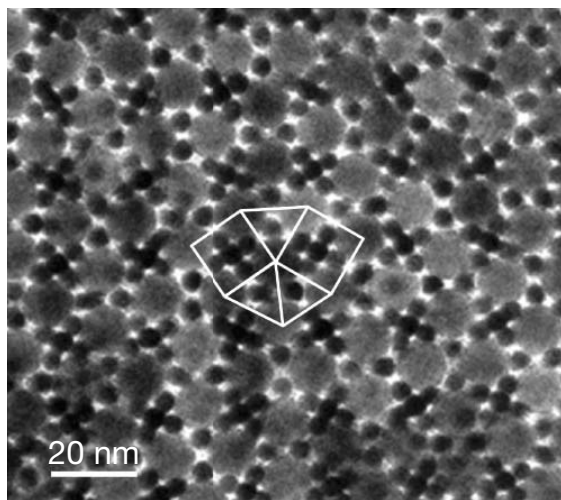
Na sliki 8a vidimo sliko posneto z mikroskopom, ki ima vrisano mrežo. V spodnjem desnem kotu je prikazana tudi slika hitre Fourierove transformacije posnetka. Zaradi lažje obravnave so mrežo prevedli na Arhimedovo tlakovanje, sestavljeno iz pravilnih trikotnikov in kvadratov (slika 8b). Števili likov sta 461 in 200, njuno razmerje pa se z $2,305$ skoraj popolnoma ujema z idealno vrednostjo za dvanajstkotne kvazikristale, ki znaša $4\sqrt{3} = 2,309$.

Označeni predeli na sliki 8b so sicer kvazikristalni aproksimanti, saj imajo tako translacijsko kot rotacijsko simetrijo, vendar so po ravnini razporejeni popolnoma naključno. Prav različna velikost in orientacija teh aproksimantov ter dislokacije v strukturi morda vplivajo na nepopolno ujemanje z dvanajstkotnimi kvazikristali.

Enake kvazikristalne strukture so bile opažene pri kovinskih zlitinah ($\sim 0,5$ nm), halkogenidih (~ 2 nm) in tekočih kristalih (~ 10 nm). Predstavljen primer polimernih kvazikristalov je pomemben, saj s svojo velikostjo ~ 50 nm potrjuje obstoj dvanajstkotnih kvazikristalov v različnih velikostnih redih. Njihova cilindrična struktura je zanimiva za nadaljne raziskave, še posebej za ugotavljanje načina rasti takšnih kvazikristalov z dvanajstštevno simetrijo.



Slika 8. (a) TEM slika polimernega kvazikristala z vrisano mrežo ploščic in izračunano uklonsko sliko. Zvezde predstavljajo dislokacije v strukturi. (b) Mreža, prevedena na tlakovanje iz pravilnih trikotnikov in kvadratov. Opažena sta bila dva tipa aproksimantov v različnih orientacijah, označena z rjavo, roza in vijolično ter rumeno in zeleno barvo. Rdeče so pobarvani skupajležeči kvadrati, belo pa prehodna območja. Uporabljeno z dovoljenjem American Physical Society (2007) [12].



Slika 9. TEM slika kvazikristalne supermreže, sestavljene iz 13,4 nm Fe_2O_3 in 5 nm Au nanokristalov. Dorisan je primer tlakovanja iz trikotnikov in kvadratov. Uporabljeno z dovoljenjem Macmillan Publishers Ltd: Nature (2009) [13].

4.3 Nanodelčni kvazikristali

Običajno se nanodelci različnih kovin, polprevodnikov in magnetnih materialov iz koloidnih raztopin lahko sami formirajo v urejene supermreže. To so periodične strukture, sestavljene iz plasti dveh ali več različnih snovi.

V sistemu 13,4 nm Fe_2O_3 in 5 nm Au nanokristalov so opazili dvanaajstkotne kvazikristalne strukture. Ta sistem ima bogat fazni prostor in večinoma vsebuje periodične faze. Posamezno plast lahko opišemo z Arhimedovim tlakovanjem iz trikotnikov in kvadratov. Med pregledovanjem faz pa so po naključju odkrili suprestrukturo, ki ni imela translacijske simetrije. Ko so izločili vpliv defektov in ostalih plasti, so potrdili dvanaajstštevno simetrijo. Povezana je s koti, ki jih oklepajo "vezi" med sosednjimi nanokristali Fe_2O_3 in so večkratniki $2\pi/12$.

Nastalo strukturo lahko opišemo kot periodični sklad kvaziperiodičnih plasti, zato nam tukaj tudi prav pride obravnava s tlakovanji. Za formacijo dvanaajstkotnih kvazikristalov iz mreže iz trikotnikov in kvadratov mora biti razmerje likov $N_3/N_4 = 4/\sqrt{3} \approx 2,31$. S posnetka presevnega elektronskega mikroskopa so zrisali podobno mrežo, kar prikazuje slika 9. Izračunano razmerje $N_3/N_4 = 2,30 \pm 0,2$ se dobro ujema s teoretično napovedjo.

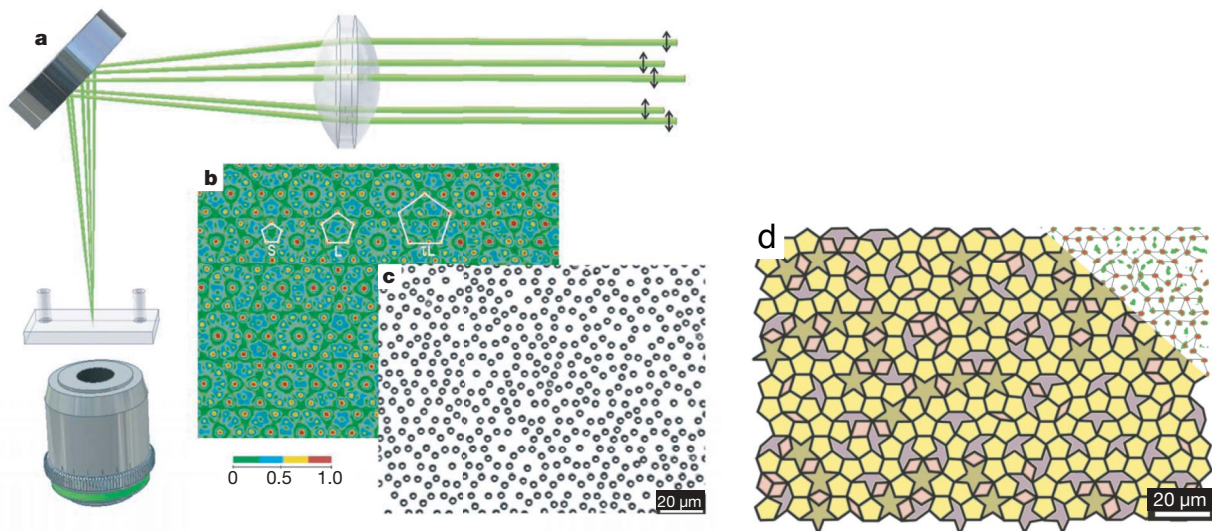
Odkritje nanodelčnih kvazikristalov nakazuje, da za njihovo formacijo niso potrebne posebne kombinacije interakcij med gradniki, ampak njihov nastanek preprosto določajo le entropija in preproste meddelčne interakcije, kot so coulombska in van der Waalsova.

Sverični nanodelci so zanimivi za modeliranje geometrijskih in električnih lastnosti individualnih atomov. Njihova samostojna organiziranost v kvazikristale nam pomaga pri razumevanju tega pojava v atomskih sistemih. Zaradi preprostosti so primerni za raziskovanje svetlobnih lastnosti kvazikristalov s podobno simetrijo.

4.4 Koloidi na kvazikristalni površini

Ena plast na kristalni strukturi lahko tvori kompleksno zgradbo s popolnoma drugačnimi fizikalnimi in kemijskimi lastnostmi kot običajno. Kvazikristali imajo že sami po sebi zanimive lastnosti, zato je pričakovano, da jih bodo tanki filmi na njihovi površini prevzeli.

Kvazikristalni potencial so simulirali s petimi linearno polariziranimi laserskimi žarki, ki tvorijo pravilni petkotnik (slika 10a). Njihov interferenčni vzorec prikazuje slika 10b, iz katere opazimo, da je razmerje stranic različnih petkotnikov v razmerju zlatega reza τ . S povečevanjem intenzitete



Slika 10. (a) Shema simuliranega kvazikristalnega potenciala s petimi laserskimi žarki. (b) Interferenčna slika laserjev z vrisanimi pravilnimi petkotniki, ki imajo stranice v razmerju zlatega reza. (c) Koloidni delci v potencialu. (d) Prekritje ravnine s Penroseovim tlakovanjem. Uporabljeno z dovoljenjem Macmillan Publishers Ltd: Nature (2008) [14].

laserjev, so dosegli kvazikristalno fazo z desetštevno simetrijo, ki se ujema s potencialom. Plast je bilo takrat mogoče prekrito s Penroseovim tlakovanjem, kar še dodatno potrjuje neperiodično zgradbo.

Takšni poskusi pomagajo razložiti ravnovesno strukturo tankih plasti na površini kvazikristalov, ob enem pa pomagajo k razumevanju rasti tridimenzionalnih kvazikristalov.

5. Zaključek

V področju mehke snovi, lahko opišemo različne kvazikristale z 10-, 12- in celo 18-števno rotacijsko simetrijo, ki doslej v kovinah še ni bila opažena. Pri nekaterih specifičnih snoveh lahko kvazikristalno naravo opišemo le v dveh dimenzijah, saj so v tretji bodisi periodične, bodisi izotropne. Tlakovanja odlično opišejo in razložijo prepovedane rotacijske simetrije in nam pomagajo pri matematični obravnavi strukture. Uvedba kvazi-osnovne celice nam približa njihovo obravnavo k običajnim kristalom.

Simulacije in eksperimenti so potrdili več kvazikristalov med polimeri, koloidi in drugimi snovmi. Potrebujemo drugačno obravnavo kot kovinski kvazikristali, saj so njihove kvazi-osnovne celice v primerjavi z 0,5 nm lahko velike tudi 50-80 nm pri polimerih. Pričakuje se enoten opis kvazikristalov v vseh velikostnih redih.

Področje je še vedno zelo mlado in aktivno, saj se raziskuje uporaba mehkih kvazikristalov v optiki kot fotonjskih kvazikristalov in uporaba v nanotehnologiji. Mehka snov tudi pomaga pri raziskovanju kvaziperiodičnih potencialov.

LITERATURA

- [1] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J. W. Cahn, *Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry*, Physical Review Letters **53** (1984), 1951–1953.
- [2] J.-M. Dubois, *Useful Quasicrystals*, World Scientific (2005).
- [3] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders (1976).
- [4] *Aperiodic tiling*, http://en.wikipedia.org/wiki/Aperiodic_tiling [12. 3. 2014].
- [5] *Bragg plane*, http://en.wikipedia.org/wiki/Bragg_plane [5. 3. 2014].
- [6] M. Senechal, C. Smith, N. Blachman, R. E. Maeder, T. Gayley et al., *Tilings, diffraction, and quasicrystals*, Mathematica Journal **4** (1994), 10–15.

- [7] M. Senechal, *What is a quasicrystal*, Notice of the AMS **53** (2006), 886–887.
- [8] P. Gummelt, *Penrose tilings as coverings of congruent decagons*, Geometriae Dedicata **62** (1996), 1–17.
- [9] P. J. Steinhardt, *Penrose tilings, cluster models and the quasi-unit cell picture*, Materials Science and Engineering: A **294–296** (2000), 205–210.
- [10] *Penrose tiling*, http://en.wikipedia.org/wiki/Penrose_tiling [22. 3. 2014].
- [11] T. Dotera, T. Oshiro and P. Ziherl, *Mosaic two-lengthscale quasicrystals*, Nature **506** (2014), 208–211.
- [12] K. Hayashida, T. Dotera, A. Takano and Y. Matsushita, *Polymeric Quasicrystal: Mesoscopic Quasicrystalline Tiling in ABC Star Polymers*, Physical review letters **98** (2007), 195502.
- [13] D. V. Talapin, E. V. Shevchenko, M. I. Bodnarchuk, X. Ye, J. Chen et al., *Quasicrystalline order in self-assembled binary nanoparticle superlattices*, Nature **461** (2009), 964–967.
- [14] J. Mikhael, J. Roth, L. Helden and C. Bechinger, *Archimedean-like tiling on decagonal quasicrystalline surfaces*, Nature **454** (2008), 501–504.